

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-053132

(43)Date of publication of application : 20.02.1992

(51)Int.Cl.

H01L 21/288

C23C 18/08

H01L 21/28

(21)Application number : 02-159087

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 18.06.1990

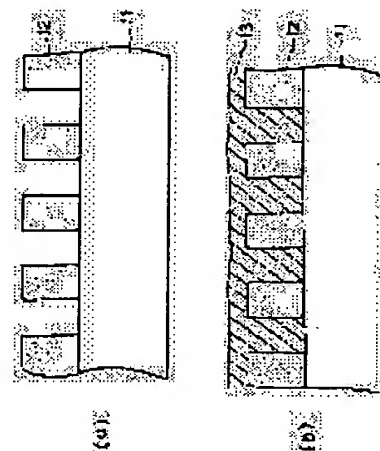
(72)Inventor : ARIKADO TSUNETOSHI  
OKANO HARUO

## (54) METAL THIN FILM FORMATION METHOD

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a high-quality and high-reliability thin film pattern by a method wherein a metal compound which will melt at the decomposition temperature or lower is placed on a substrate and is heated to temperatures a little higher than a melting point to be melted and then the molten metal compound is poured into the recessed sections or other part and after that metal is generated by thermal decomposition or photodissociation.

**CONSTITUTION:** A copper stearate solution saturated with chloroform is applied to the surface of a silicon substrate 1 on which a pattern 12 of a silicon oxide film is formed. With the substrate 1 placed on a plate heated to 40° C, chloroform is evaporated to form a copper stearate film. This sample is placed inside a vacuum container. The inside of the vacuum container is evacuated once and then is kept at 760Torr. Then, the sample is started to be heated. The substrate is gradually heated for 30 minutes to 370° C and then is heated for 30 minutes at 370° C. Then, heating of the substrate by a heater is stopped and the sample is cooled down naturally. By this method, a metal thin film is obtained with a copper film 13 buried excellently in the recessed sections.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

1/5

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-53132

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

H 01 L 21/288  
C 23 C 18/08  
H 01 L 21/28

識別記号

庁内整理番号

Z 7738-4M  
6919-4K  
3 0 1 Z 7738-4M  
3 0 1 S 7738-4M

⑬ 公開 平成4年(1992)2月20日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全12頁)

⑭ 発明の名称 金属薄膜の形成方法

⑮ 特 願 平2-159087

⑯ 出 願 平2(1990)6月18日

⑰ 発 明 者 有 門 経 敏

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究  
所内

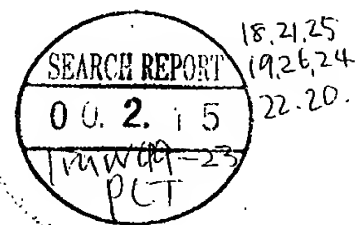
⑰ 発 明 者 岡 野 晴 雄

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究  
所内

⑱ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑲ 代 理 人 弁 理 士 木 村 高 久



明 細 書

1. 発明の名称

金属薄膜の形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 基板表面に、分解温度以下で溶融する性質を有する金属化合物を含む膜を形成する第1の工程と、

前記膜を、溶融温度を通過して分解温度まで昇温し、前記金属化合物を熱分解して金属薄膜を形成する第2の工程とを含むようにしたことを特徴とする金属薄膜の形成方法。

(2) 凹凸を有する基板表面に、分解温度以下で溶融する性質を有する金属化合物を含む膜を形成する第1の工程と、

前記膜を、前記金属化合物の溶融温度を通過して分解温度まで昇温し、前記金属化合物を熱分解して前記基板の凹部に金属薄膜のパターンを形成する第2の工程とを含むようにしたことを特徴とする金属薄膜の形成方法。

(3) 凹凸を有する基板表面に、分解温度以下で溶融する性質を有する金属化合物を含む膜を形成する化合物膜形成工程と、

前記膜を、前記金属化合物の溶融温度以上、分解温度以下の温度で加熱し、前記金属化合物を溶融せしめる溶融工程と、

前記金属化合物を分解温度以上に加熱し熱分解して前記基板の凹部に金属薄膜のパターンを形成する熱分解工程とを含むようにしたことを特徴とする金属薄膜の形成方法。

(4) 前記熱分解工程は、還元性雰囲気中で行われる工程であることを特徴とする請求項(3)記載の金属薄膜の形成方法。

(5) 前記溶融工程と前記熱分解工程は、少なくとも2回以上繰り返しておこなわれることを特徴とする請求項(3)または請求項(4)記載の金属薄膜の形成方法。

(6) 凹凸を有する基板表面に、分解温度以下で溶融する性質を有する金属化合物を含む膜を形成する化合物膜形成工程と、

前記膜を、前記金属化合物の熔融温度以上、分解温度以下の温度で加熱し、前記金属化合物を熔融せしめる熔融工程と、

前記金属化合物を光を照射しながら加熱し光分解して前記基板の凹部に金属薄膜のパターンを形成する光分解工程とを含むようにしたことを特徴とする金属薄膜の形成方法。

(7) 凹凸を有する基板表面に、分解温度以下で熔融する性質を有する金属化合物を含む膜を形成する膜形成工程と、

前記基板を真空容器内に設置し、気相から前記金属の薄膜を成長させながら、前記膜を、前記金属化合物の熔融温度以上、分解温度以下の温度で加熱する熔融工程と、

前記金属化合物の分解温度以上に前記膜を加熱し熱分解して前記基板の凹部に金属薄膜のパターンを形成する熱分解工程とを含むようにしたことを特徴とする金属薄膜の形成方法。

### 3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

エレクトロマイグレーションおよびストレスマイグレーションに優れた銅あるいは銅を主成分とする配線が検討され始めている。

従来、銅あるいは銅合金薄膜の形成は、アルミニウムと同様スパッタ法により行われてきた。しかしながら、銅配線の微細化および多層化がますます進んできた現状では、スパッタ法における本質的な段差被覆性の悪さのために配線の断線が生じ易くなり、半導体装置の信頼性低下の原因となるという問題があった。

また、配線を形成するためにはいうまでもないことであるが、イオンミリング法等を用いたエッチングが必要である。イオンミリングは、不活性ガスのスパッタリング効果を利用したエッチングであるため、表面からスパッタリングされたCu粒子は、パターン側壁に付着しパターン形成を阻害する。また、エッチングチャンバーの壁面にも付着し、剥がれてゴミの原因となる。

一方、反応性イオンエッチングは、ハロゲンを含む反応性ガスのプラズマを利用し、蒸気圧

(産業上の利用分野)

本発明は、金属薄膜の形成方法に係り、特に、金属化合物から分解により金属薄膜を形成する方法に関する。

(従来の技術)

近年、半導体装置の高集積化に伴い、回路の微細化は進む一方であり、配線においても微細化および多層化が急速に進められている。

配線材料としては、比抵抗が $2.75 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ と低いことから、アルミニウムを主成分とするアルミニウム合金が広く用いられている。

しかしながら、このようなアルミニウムを主成分とするアルミニウム合金等の配線材料においては、配線の微細化により電流密度が増加することにより起因してエレクトロマイグレーションによる断線の問題がますます深刻となってきた。

また、配線にかかる熱ストレスによるストレスマイグレーションも問題となってきた。

そこでアルミニウムよりも低い比抵抗を有し、かつアルミニウムよりも融点が高く、さらにエレ

の低い化合物に変えて系外に排気するエッチング技術であるが、Cuの化合物には蒸気圧の高い材料がない。最も蒸気圧の高い塩化物でさえも、通常の意味でのエッチングを行うためには、基板を $350^\circ\text{C}$ 以上に加熱する必要がある(星野他、第36回応用物理学会講演予稿集 p. 5701 p-L-1、千葉、(1989))。しかし、 $350^\circ\text{C}$ 以上に加熱された基板から脱離したCu塩化物は、加熱されていないチャンバーの壁面に付着して、イオンミリングと同様にゴミの問題が起こる。これを避けるためには、チャンバーそのものを加熱する必要があるが、基板の搬送等を考慮した場合、量産エッチング装置を実現するのは極めて困難である。さらに、このような高温に絶え得るエッチングマスク材料の問題もあり、エッチングでCu配線を形成するのは技術的に困難な問題が多い。

そこで、エッチングによる配線形成に代わる方法として、必要な場所にだけCu膜を形成するいわゆる選択CVD法が提案されている。

この方法は、比較的蒸気圧の高いCuアセチルアセトン型錯体を用い、200℃～400℃に加熱した基板上で、酸化シリコン膜上にのみCu膜が堆積することが報告されている(Y. Hazuki, Proc. of 11th Symp. on Dry Process, p. 173, Tokyo, (1989))。

酸化シリコン膜101上だけにCuが堆積する性質を利用して、例えば次のようなパターン形成方法が考えられる

まず、第10図(a)に示すように、シリコン基板100上に形成された酸化シリコン膜101上に多結晶シリコン膜またはアモルファスシリコン膜102を堆積し、その上にレジストパターン103を形成する。

そして、第10図(b)に示すように、このレジストパターンをマスクとしてこの多結晶シリコン膜またはアモルファスシリコン膜102をエッチングし、レジストパターン103を除去する。

この状態で、第10図(c)に示すように、Cuアセチルアセトン型錯体を用い、200℃～40

0℃に加熱した基板上の酸化シリコン膜101上に選択的にCu薄膜104を形成する。ここで、Cu薄膜104は、多結晶シリコン膜またはアモルファスシリコン膜102上には形成されず、酸化シリコン膜101上だけにのみ選択的に形成される。この後、弗素(F)ラジカルを用いたドライエッチングにより多結晶シリコン膜またはアモルファスシリコン膜102をエッチングすることにより、Cuのエッチングを行成することが可能である。

しかし、選択性の根源が、化学結合(Cuアセチルアセにより生じる酸素を含有する結合と、酸化シリコンのSi-O結合)同志の電気的な引き合いであるため、Cu-O結合が破壊される温度までCuアセチルアセトン錯体を加熱すると、選択性が崩れる。

このように、選択性を維持することと、酸素を含有しない高品質のCu膜を得るということがトレードオフの関係にあり、酸素を含有しない高

品質のCu膜を選択的に堆積するのは本質的に困難であるという問題があった。

この関係は、Cu薄膜に限定されることなく、他の金属薄膜にもあてはまる問題であった。

(発明が解決しようとする課題)

このように、従来の方法では、酸素を含有しない高品質の金属薄膜を選択的に堆積するのは本質的に困難であるという問題があった。

本発明は、前記実情に鑑みてなされたもので、酸素を含有しない高品質の金属薄膜を形成する方法を提供することを目的とする。

また本発明は、高品質の金属薄膜で凹部を選択的に埋め込む方法を提供することを目的とする。

(発明の構成)

(課題を解決するための手段)

そこで本発明では、分解温度以下で熔融する性質を持つ金属化合物を出発物質として選び、この物質を溶剤に溶かして溶液の状態で塗布するか、蒸着するかまたはそのまま、基板上にのせ、不活性ガス、窒素または水素や一酸化炭素等還元性ガ

ス雰囲気下で、まず融点より僅かに高い程度の温度に加熱して熔融し、基板表面凹部等に流し込み、その後熱分解または光分解により金属を生成するようにしている。

すなわち本発明の第1では、基板表面に、分解温度以下で熔融する性質を有する金属化合物を含む膜を形成し、この膜を、熔融温度を通過して分解温度まで昇温し、前記金属化合物を熱分解して金属薄膜を形成するようにしている。

また本発明の第2では、凹凸を有する基板表面に、分解温度以下で熔融する性質を有する金属化合物を含む膜を形成し、この膜を、金属化合物の熔融温度を通過して分解温度まで昇温し、金属化合物を熱分解して凹部に金属薄膜のパターンを形成するようにしている。

本発明の第3では、凹凸を有する基板表面に、分解温度以下で熔融する性質を有する金属化合物を含む膜を形成し、この膜をまず、金属化合物の熔融温度以上、分解温度以下の温度で加熱して金属化合物を熔融せしめ、さらに分解温度以上に加

熱し熱分解して基板の凹部に金属薄膜のパターンを形成するようにしている。

望ましくは、この熱分解工程は、還元性雰囲気中で行うようにしている。

さらに望ましくはこの熔融工程と熱分解工程は、少なくとも2回以上繰り返しておこなうようにしている。

さらに本発明の第4では、金属化合物を含む膜を熔融温度以上、分解温度以下の温度で加熱し、熔融せしめたのち、金属化合物を光を照射しながら加熱し光分解して前記基板の凹部に金属薄膜のパターンを形成するようにしている。

本発明の第5では、凹凸を有する基板表面に、前述した金属化合物を含む膜を形成したのち、基板を真空容器内に設置し、気相からこの金属の薄膜を成長させながら、前記膜を、前記金属化合物の熔融温度以上、分解温度以下の温度で加熱し、さらにこの後金属化合物の分解温度以上に前記膜を加熱し熱分解して前記基板の凹部に金属薄膜のパターンを形成するようにしている。

このような作用に加え、個々の発明では以下のような作用を有する。

すなわち本発明の第1では、金属化合物を含む膜を形成した後、熔融温度を通過して分解温度まで昇温し徐々に加熱するようにしているため、熔融温度で一旦熔融し、さらに分解温度に到達して金属化合物が分解する。

また本発明の第2では、凹凸のある基板を用いることにより、凹部に選択的に金属膜パターンを形成することができる。

本発明の第3では、膜をまず、金属化合物の熔融温度以上、分解温度以下の温度で加熱して金属化合物を熔融せしめ、さらに分解温度以上に加熱し熱分解して基板の凹部に金属薄膜のパターンを形成するようにしているため、同様に材料が融解すると、凹部に流れ込み、分解温度以上に加熱されて、熱分解し、この凹部内等に金属が選択性よく形成される。

望ましくは、この熱分解工程は、還元性雰囲気中で行うことにより、膜中への酸素等の混入を抑

(作用)

本発明において重要なのは、分解温度以下で融解する性質を持つ金属化合物を選定することである。

すなわち、加熱によっていきなり分解するようなものではなく、低い温度で一旦融解するような材料を用いる。

このような材料を基板表面に塗布などの方法で載置し、まず、融点よりもやや高い温度での加熱により材料が融解すると、凹凸のある基板では凹部等に流れ込む。

この状態で分解温度以上に加熱すると、熱分解により、この凹部内等に金属が析出する。

したがって、コンタクトホールやビアホールに作業性よく金属を埋め込むことが可能であるし、また、あらかじめ溝を形成しておくようにすれば、それにそって金属膜を形成することも可能である。

またこの熱分解条件等を最適にすることにより、極めて選択性よく、酸素や炭素の含有量の少ない高品質の金属膜を形成することができる。

制することができる。

さらに望ましくはこの熔融工程と熱分解工程とを、少なくとも2回以上繰り返しておこなうことにより、クラックの発生を抑制し、下地との密着性の高い金属膜を形成することができる。

また本発明の第4では、金属化合物を含む膜を熔融せしめたのち、金属化合物を光を照射しながら加熱し光分解して前記基板の凹部に金属薄膜のパターンを形成するようにしているため、材料に応じて照射波長を選択することにより、特定の結合を切断し、効率よく金属膜を形成する事が可能となる。また、光エネルギーによる励起を行っているため、熱分解に比べ低温下で分解することができる。

本発明の第5では、金属化合物の熔融工程で、同時に、CVD法などにより気相からこの金属の薄膜を成長させながら、金属化合物の熔融を行い、この後金属化合物の分解温度以上に前記膜を加熱し熱分解するようにしているため、この場合も膜の隙間をCVD膜でうめることができクラックの

ない良好な金属膜を形成することができる。

#### (実施例)

以下、本発明の実施例について図面を参照しつつ詳細に説明する。

第1図は本発明の薄膜形成方法の一実施例方法に用いられる薄膜形成装置の概略図である。

この薄膜形成装置は、真空容器1と、この真空容器内に設置されヒータ2等の加熱機構を具備した試料支持台3と、バルブ4を介して真空容器1内を真空排気する排気系5と、ガス導入系7とを具備し、試料支持台上に載置された基板6の表面に銅薄膜を形成するものである。

まず、被処理基板を作成する。

シリコン基板11に対して水素燃焼酸化を行い、膜厚8000Åの酸化シリコン膜12を形成し、これをフォトリソグラフィ法により形成したレジストパターンをマスクとして $\text{CHF}_3$ を用いた反応性イオンエッチングを用いて酸化シリコン膜12をパターニングしライン&スペースパターン、コンタクトホールなどを有するパターンを形成す

$\text{Cu}$ の他にCが観察され、不純物を含有するものの、銅膜が良好に形成されていることが分かる。

さらに、この膜のX線回折チャートを図4に示す。この結果、回折ピークが認められ、この膜は多結晶銅膜であることがわかる。

次に、この実施例で用いたステアリン酸銅の熱特性を測定した。この結果を図5に示す。

曲線aはDTA曲線であり、下向きのピークは吸熱反応を示す。この結果から、ステアリン酸銅は120℃で溶融し、180℃で分解が始まることがわかる。

曲線bはTG曲線であり、分析試料の重量減少を示す。この結果から、ステアリン酸銅は、180℃付近から重量減少が始まり、300℃付近で急激な重量減少は停止し、それ以上では緩やかな重量減少となる。このことは、180℃以上で熱分解が始まることを示す。320℃での重量減少率は83%である。ステアリン酸銅中での銅の分解の割合は10%なので、320℃で分解しても、なお7%の不純物が残留することがわかる。

る。この後酸素プラズマアッシングによってレジストパターンを除去する(第2図(a))。

このようにして酸化シリコン膜のパターン12の形成されたシリコン基板1の表面に、ステアリン酸銅( $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$ )のクロロホルム飽和溶液を塗布し、40℃に加熱された熱板上でクロロホルムを蒸発させステアリン酸銅膜を形成して、第1図に示した薄膜形成装置の試料載置台3に設置する。

まず、真空容器1内を一旦真空にしたのち、ガス導入系7から一酸化炭素を導入し760 Torrの保持して、試料台の加熱を開始する。

そして、ヒータ2を用いて基板を370℃まで30分かけて徐々に加熱した後、370℃で30分間加熱したのち、ヒータ2の加熱を停止して試料台3を自然に冷却した。

このようにして、第2図(b)に示すように凹部に銅膜13が良好に埋め込まれる。

この膜3を二次イオン質量分析器で分析した結果を図3に示す。この図からも明らかなように、

この結果から、ステアリン酸銅を溶融させるための第1の加熱温度は120℃以上、180℃以下であることが必要であり、熱分解をさせるための第2の加熱温度は320℃以上であることが望ましいことがわかる。

また、この実施例において、溶融および分解により金属膜を形成した後、さらに金属薄膜の溶融温度以上に加熱し、一旦溶融せしめて隙間等を埋め、下地との密着性を高めることができる。

#### 実施例2

次に本発明の第2の実施例として、第6図に示すように、真空容器にマイクロ波放電機構を設けた薄膜形成装置を用いた方法について説明する。

この装置では、第1図に示した薄膜形成装置の構成に加え、薄膜形成室としての真空容器1の一端にポート10を介してアルミナ製の放電管8が設けられており、この放電管8の一端に設けられたガス導入系7から水素を導入しつつ、放電管8のまわりを囲むエベンソン型空洞共振器9にマイ

クロ源20から供給されるマイクロ波によってマイクロ波放電を起こして、水素を励起し、発生した水素プラズマを、真空容器1内の試料載置台3に載置された被処理基板6上に導くようにしたのである。他部については、第1図に示した薄膜形成装置と同様に形成されている。

ここで、導入されるマイクロ波の周波数は2.45GHzである。

この装置を用いて銅の薄膜を形成する方法について説明する。

まず、実施例1で用意したのと同様の第2図(a)に示したような被処理基板を用意する。すなわち、酸化シリコン膜のパターン2の形成されたシリコン基板1の表面に、ステアリン酸銅( $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ )のクロロホルム飽和溶液を塗布し、40℃に加熱された熱板上でクロロホルムを蒸発させステアリン酸銅膜を形成して、第6図に示した薄膜形成装置の試料載置台3に設置する。

そしてまず、真空容器1内を一旦真空にしたの

ち、ガス導入系7から水素を導入し圧力を3 Torrの保持して、100Wのマイクロ波を供給し、放電させた。

そして、ヒータ2を用いて基板を370℃まで30分かけて徐々に加熱した後、370℃で30分間維持し、ヒータ2の加熱を停止して試料台3を自然に冷却した。

このようにして、第2図(b)に示したのと同様の銅膜3が良好に埋め込まれる。

この様にして得られた膜をSIMS分析した結果、前記一酸化炭素雰囲気中で分解した結果に比較して、炭素の含有量が数分の1に減少した。

このように、この方法ではより高品質の膜を得ることができる。

このように不純物の含有量が低減されるのは、活性な水素原子がステアリン酸銅中の酸素や炭素原子と反応しやすいためである。

なお、この例では、ダウンフロー型装置を用いてマイクロ波放電により発生した水素原子を作用させる方法について説明したが、バレル型や平行

平板型プラズマ装置を用いたプラズマ中で加熱分解するようにしてもよい。

### 実施例3

次に、本発明の第3の実施例について説明する。

前記第1の実施例では、ステアリン酸銅膜を形成したのち、熔融温度を通過するように昇温して金属化合物の分解温度まで加熱した例について説明したが、以下の例では一旦、融点以上分解温度以下で所定の時間加熱し、その後、長時間分解温度以上に加熱する2段階の加熱工程を行う例について説明する。

すなわち、実施例1および2と同様にして、酸化シリコン膜のパターン2の形成されたシリコン基板1の表面に、ステアリン酸銅( $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ )のクロロホルム飽和溶液を塗布し、50℃に加熱された熱板上でクロロホルムを蒸発させステアリン酸銅膜を形成して、第1図に示した薄膜形成装置の試料載置台3に設置する。

まず、真空容器1内を一旦10<sup>-1</sup>Torrまで真空

排気したのち、ガス導入系7から水素を導入し760 Torrの保持する。

そして、ヒータ2の加熱を開始し基板温度を130℃まで上昇させこの状態で10分加熱した後、再びヒータ2を昇温し、370℃で30分間加熱したのち、ヒータ2の加熱を停止して試料台3を自然に冷却した。

このようにして、第7図に示すように凹部内に銅膜3が良好に埋め込まれる。

凹凸の埋め込み形状は、一時に分解温度まで加熱した場合に比較してほとんど差はないが、メモリアイスのセル部分と周辺回路部との境目のような広い領域での埋め込み形状が改善されている。

また、熔融工程と熱分解工程とを、少なくとも2回以上繰り返して行うことにより、クラックの発生を抑制し、下地との密着性の高い金属膜を形成することができる。また、このとき、熔融工程で終了すると前記第1の実施例と同様に下地との密着性を高めることができる。さらにまた、ステアリン酸銅薄膜にAl、Gaなどの低融点金属を



融解しながら分解し、膜の隙間を低融点金属で埋めて、クラックのない良好な金属膜を形成することができる。

#### 実施例4

次に、本発明の第4の実施例について説明する。

この例では、銅膜の密着性を向上させるために、銅膜形成後、さらに銅の融点まで加熱する工程を付加するものである。

まず、第8図(a)に示すように、シリコン基板80の表面にタングステンシリサイド(WSi)膜からなる配線パターン81を形成したのち、層間絶縁膜82としての酸化シリコン膜を堆積し、エッチバックを行い、平坦化する。そしてこの上に、減圧CVD法により膜厚6000Åの多結晶シリコン膜83を堆積し、反応性イオンエッチングにより断面垂直形状となるようにパターンニングした。レジストの除去は酸素プラズマアッシングによって行った。

この後、実施例3と同様に、この基板の表面に

度に加熱する工程を付加しているため、膜と下地基板との密着性を向上し、剥がれやクラックの発生を低減することができる。

#### 実施例5

次に、本発明の第5の実施例について説明する。

第9図は本発明第5の実施例の薄膜形成方法に用いられる薄膜形成装置の概略図である。

この薄膜形成装置は、長い石英管からなる真空容器91と、この真空容器の外側の一端近傍に巻回された第1のヒータ92aと、多端近傍に巻回された第2のヒータ92bと、試料支持台93と、真空容器91内を真空排気する排気系95と、ガス導入系97とを具備し、試料支持台上に載置された基板の表面に銅薄膜を形成するものである。98aは第1のヒータ92aを駆動するための電源、98bは第2のヒータ92bを駆動するための電源であり、第1のヒータ92aは130℃に、第2のヒータ92bは370℃に加熱されるようになっている。

ステアリン酸銅( $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ )のクロロホルム飽和溶液を塗布し、50℃に加熱された熱板上でクロロホルムを蒸発させステアリン酸銅膜を形成して、第1図に示した薄膜形成装置の試料載置台3に設置する。

そして同様に、真空容器1内を一旦 $10^{-3}$ Torrまで真空排気したのち、ガス導入系7から水素を導入し760Torrに保持する。

そして、ヒータ2の加熱を開始し基板温度を130℃まで上昇させこの状態で10分加熱した後、再びヒータ2を昇温し、370℃で30分間加熱したのち、ヒータ2の加熱を停止して試料台3を自然に冷却した(第8図(b))。

この後、さらに拡散炉に導入し、水素雰囲気下で1100℃で60分の加熱を行う。

このようにして形成された銅膜84は極めて密着性の高いものとなっている。

なお、比較のために、1100℃で60分の加熱前に取り出したものは銅膜の剥がれが生じている。

この方法では、銅膜形成後、銅の融点以上の温

次に、この装置を用いて銅薄膜を形成する方法について説明する。

まず、実施例3および4と同様に、この基板の表面にステアリン酸銅( $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ )のクロロホルム飽和溶液を塗布し、50℃に加熱された熱板上でクロロホルムを蒸発させステアリン酸銅膜を形成して、第9図に示した薄膜形成装置の試料載置台93に設置する。

そして同様に、真空容器1内を一旦 $10^{-3}$ Torrまで真空排気したのち、ガス導入系7から水素を導入し760Torrに保持する。

そして、第1のヒータ92aおよび第2のヒータ92bの加熱を開始し、それぞれ130℃および370℃まで上昇させる。この状態で前記基板の載置された試料載置台93を第1のヒータ92aの領域に移動し、まず5分間放置する。

ついで、試料載置台93を第2のヒータ92bの領域に移動し、10分間放置する。

この操作を3回繰り返す。

このようにして形成された銅膜はクラックの発

生もなく極めて密着性の高いものとなっている。

#### 実施例6

実施例4では銅膜の形成後、銅の融点以上に加熱し、密着性を高める方法について説明したが、既にアルミニウムのような低融点金属が形成されているような場合には、この処理は不可能である。

このように高温処理を行うことのできない場合の方法について説明する。

まず実施例4と同様基板の表面にステアリン酸銅 ( $\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ ) のクロロホルム飽和溶液を塗布し、50℃に加熱された熱板上でクロロホルムを蒸発させステアリン酸銅膜を形成して、第1図に示した薄膜形成装置の試料載置台3に設置する。

そして同様に、真空容器1内を一旦  $10^{-3}$  Torr まで真空排気したのち、ガス導入系7から水素希釈された5%のシラン ( $\text{SiH}_4$ ) を導入し700 Torrに保持する。

そして、ヒータ2の加熱を開始し基板温度を1

30℃まで上昇させこの状態で10分加熱した後、再びヒータ2を昇温し、450℃で30分間加熱したのち、ヒータ2の加熱を停止して試料台3を自然に冷却した。

このようにして形成された銅膜は極めて密着性の高いものとなっている。

これは、分解工程で、シランを導入しCVDを行いシリコン合金でクラックを埋めながら、膜を形成するようにしているためである。

なお、以上の実施例では、ステアリン酸銅を用いた例について説明したが、これに限定されることなく、ピリジン化合物など、分解温度以下で溶融する性質を有する化合物であれば、適用可能である。

また、生成する金属膜中に残留する不純物をできるだけ少なく抑えるためには、フェニル銅、チオフェニル銅など、金属原子に大きな有機置換基が結合した化合物の方が望ましい。大きな有機置換基が結合した金属化合物の場合、金属原子と有機置換基の間で結合が切れやすいためである。

#### 実施例7

最後に本発明の第7の実施例として、熱分解に代えて光分解を用いた例について説明する。

この例では、チオフェニル銅 ( $\text{CuC}_6\text{H}_5\text{S}$ ) を材料として用い、以下の実施例と同様に基板の表面に有機溶剤に溶かした溶液を塗布し、50℃に加熱された熱板上で溶媒を蒸発させチオフェニル銅膜を形成して、第1図に示した薄膜形成装置の試料載置台3に設置する。

そして、ヒータ2の加熱を開始し基板温度を上昇させこの状態で10分加熱した後、再びヒータ2を昇温し、チオフェニル銅を分解せしめるための波長の光を30分間照射して加熱したのち、ヒータ2の加熱を停止して試料台3を自然に冷却した。

このようにして形成された銅膜は極めて高品質のものとなっている。

これは、分解工程で、光励起を行い、膜を形成するようにしているためである。

このように、照射光の波長を選択することにより、適切な位置で結合を切断することができ、所望の組成の膜を形成することができる。

さらにまた、金属原子もCuに限定されるものではなく、同様な性質を有する化合物が存在する金属であれば同様の方法で形成することが可能である。例えばステアリン酸アルミニウムを用いてアルミニウムを形成したり、ステアリン酸ニッケルやステアリン酸コバルトを用いればニッケルやコバルトを形成することができる。また、これらの熱分解をシラン雰囲気中で行うようにすれば、ニッケルシリサイドやコバルトシリサイドを形成することもできる。

#### 〔発明の効果〕

以上説明してきたように、本発明の方法によれば、分解温度以下で溶融する金属化合物を出発物質として選び、この物質を基板上にのせ、まず融点より僅かに高い程度の温度に加熱して溶融し、凹部等に流し込み、こののち熱分解または光分解により金属を生成するようにしているため、高品

質で信頼性の高い薄膜パターンを形成することが可能となる。

#### 4. 図面の簡単な説明

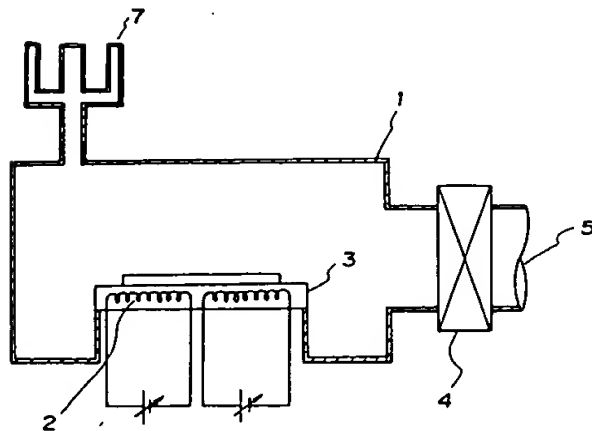
第1図は本発明の第1の実施例で用いられる薄膜形成装置を示す図、第2図(a)および第2図(b)は本発明の第1の実施例の薄膜形成工程を示す図、第3図は第1の実施例で形成された銅膜を二次イオン質量分析器で分析した結果を示す図、第4図はこの銅膜のX線回折チャートを示す図、第5図はこの実施例で用いたステアリン酸銅の熱特性を測定した結果を示す図、第6図は本発明の第3の実施例で用いられる薄膜形成装置を示す図、第7図は本発明の第3の実施例で形成された銅膜の断面を示す図、第8図は本発明の第4の実施例の薄膜形成工程を示す図、第9図は本発明の第5の実施例の薄膜形成装置を示す図、第10図は従来例の薄膜形成工程を示す図である。

1…真空容器、2…ヒータ、3…試料支持台、4…バルブ、5…排気系、6…基板、7…ガス導入系、8…放電管、9…エベンソン型空洞共振器、

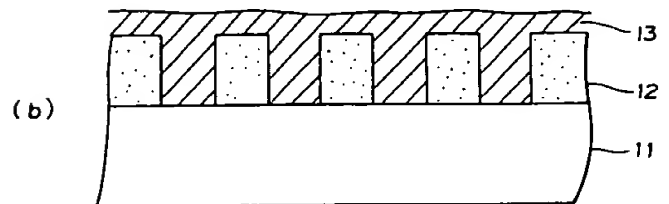
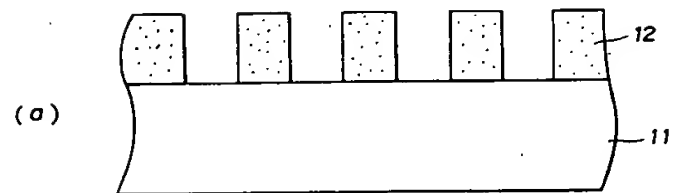
10…ポート、11…シリコン基板、12…酸化シリコン膜、13…銅膜、20…マイクロ源、80…シリコン基板、81…配線パターン、82…層間絶縁膜、83…多結晶シリコン膜、84…銅膜、91…真空容器、92a…第1のヒータ、92b…第2のヒータ、93…試料支持台、95…排気系、97…ガス導入系、98a、98b…電源。

代理人弁理士

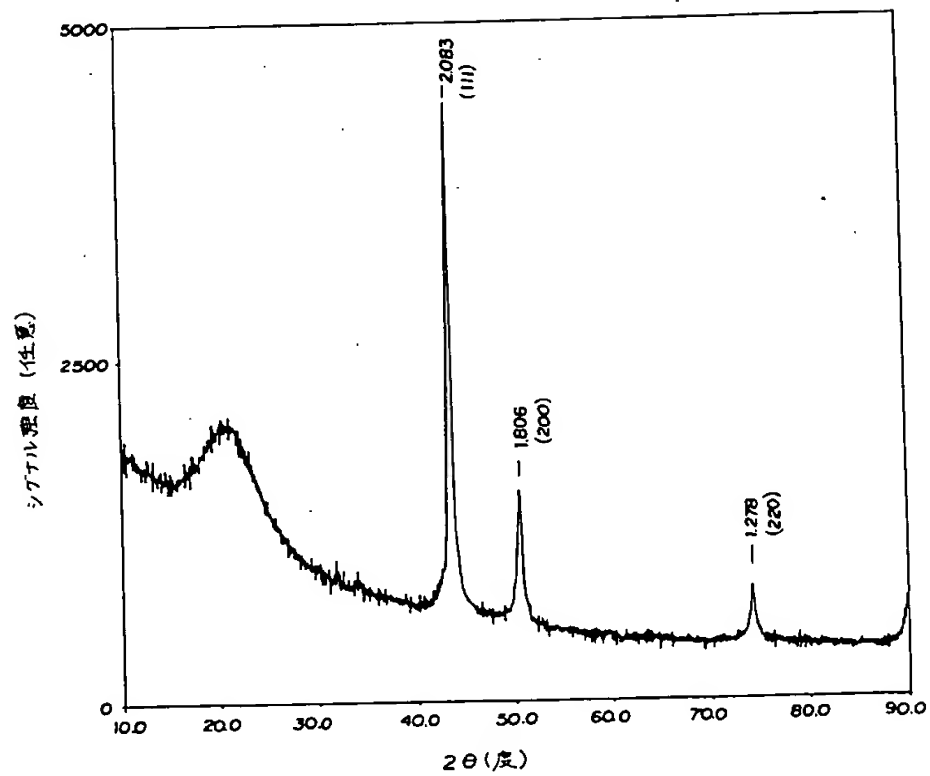
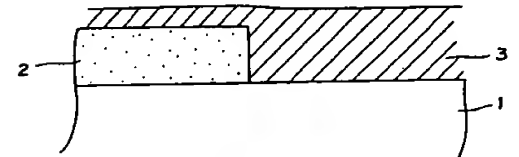
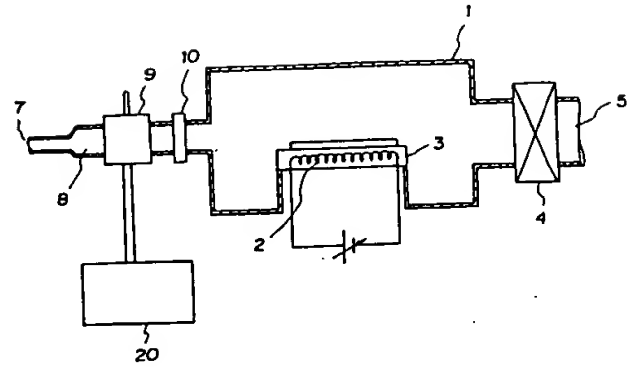
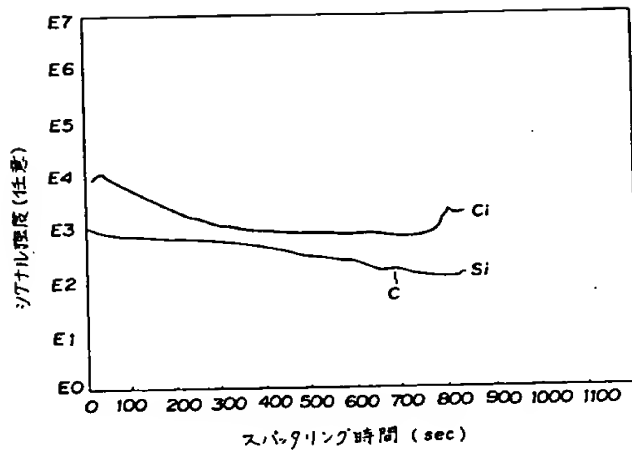
木村高久

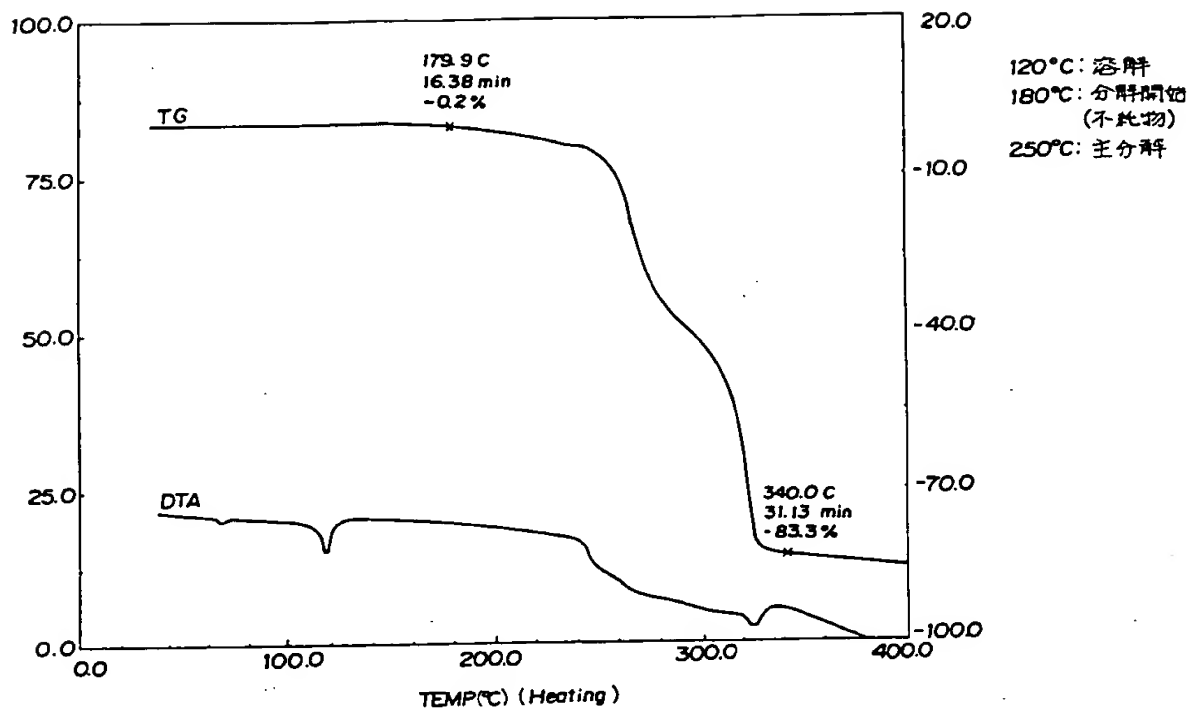


第1図

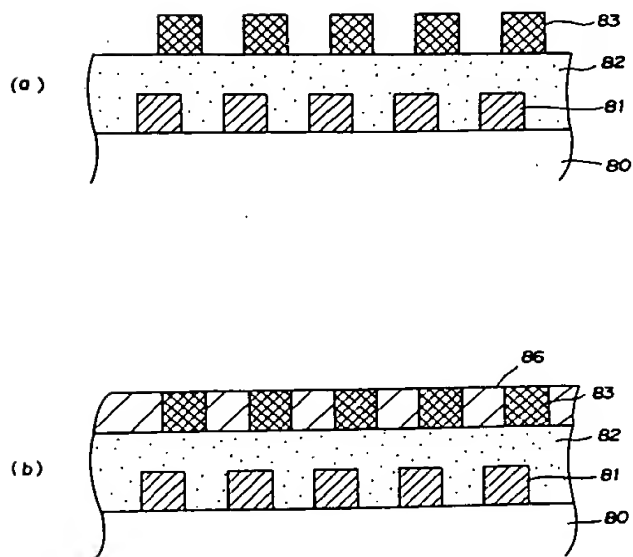


第2図

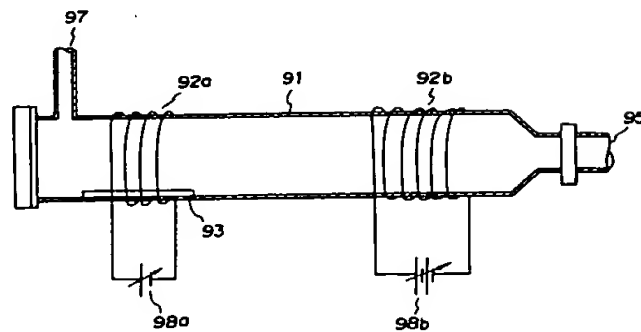




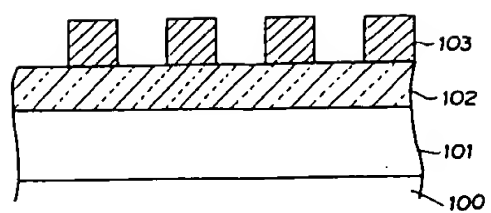
第 5 図



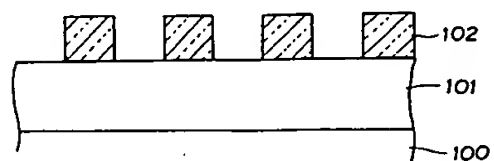
第 8 図



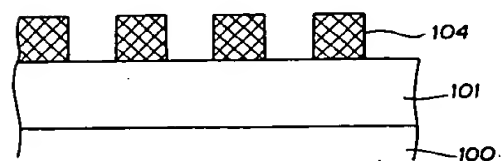
第 9 図



(a)



(b)



(c)

第 10 図